

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018572

International filing date: 13 December 2004 (13.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-055293  
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

15.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 2 7 日  
Date of Application:

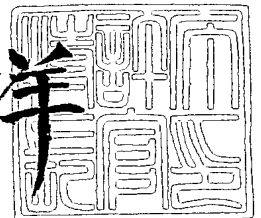
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 5 5 2 9 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 5 5 2 9 3 ]

出      願      人  
Applicant(s):            独立行政法人産業技術総合研究所  
                              株式会社デンソー  
                              株式会社日本自動車部品総合研究所

2 0 0 5 年   1 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2004001695  
【提出日】 平成16年 2月27日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C04B 38/00  
B01D 53/34

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8  
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内  
【氏名】 ダニエル ドニ ジャヤシラン

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8  
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内  
【氏名】 上野 俊吉

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8  
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内  
【氏名】 大司 達樹

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8  
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内  
【氏名】 近藤 直樹

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8  
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内  
【氏名】 神崎 修三

【特許出願人】  
【識別番号】 301021533  
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代理人】  
【識別番号】 100102004  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 須藤 政彦  
【電話番号】 03-5202-7423

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-417165  
【出願日】 平成15年12月15日

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

コーディエライト針状結晶相の表面に、弱酸による処理を施し、針状のコーディエライト結晶相を析出させ、上記針状結晶を 3 次元的に連結させて得られるポーラス構造体からなることを特徴とするコーディエライト多孔体。

**【請求項 2】**

サブミクロンのコーディエライト針状結晶相の表面に、弱酸による処理を施し、直径が 1 ナノメートル以上、0.1 ミクロン以下のナノオーダーの針状のコーディエライト結晶相を析出させ、上記針状結晶を 3 次元的に連結させて得られる所定の気孔率のポーラス構造体からなることを特徴とする高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体。

**【請求項 3】**

$30 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の高比表面積を有し、 $1000^\circ\text{C}$  以上の高温における焼結による比表面積の低下が抑制されたことを特徴とする請求項 2 に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体。

**【請求項 4】**

コーディエライト針状結晶相の表面を、弱酸で処理することにより、コーディエライト針状相の表面に直接針状のコーディエライト結晶相を析出させ、上記針状結晶を 3 次元的に連結させてポーラス構造体とすることを特徴とするコーディエライト多孔体の製造方法。

**【請求項 5】**

サブミクロンのコーディエライト針状結晶相の表面を、0.001 規定から 2 規定の弱酸で処理することにより、サブミクロンのコーディエライト針状相の表面に直接直径が 1 ナノメートル以上、0.1 ミクロン以下のナノオーダーの針状のコーディエライト結晶相を析出させ、上記針状結晶を 3 次元的に連結させて所定の気孔率のポーラス構造体とすることを特徴とする高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

**【請求項 6】**

上記弱酸として、カルボキシル基を有する酸、リン酸、及び硫化水素の内の、一種又は二種以上の酸を用いることを特徴とする請求項 5 に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

**【請求項 7】**

上記比表面積を、弱酸の種類、その濃度、及び／又は処理時間で制御することを特徴とする請求項 5 に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

**【請求項 8】**

上記針状結晶相の直径及びアスペクト比を、弱酸の種類、その濃度、及び／又は処理時間で制御することを特徴とする請求項 5 に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

**【請求項 9】**

請求項 2 又は 3 に記載の高温安定高比表面積コーディエライト多孔体からなることを特徴とする触媒担持用ハニカム構造体。

**【請求項 10】**

請求項 9 に記載の高温安定高比表面積コーディエライト多孔体からなる触媒担持用ハニカム構造体に触媒を担持させたことを特徴とするハニカム触媒。

**【請求項 11】**

上記触媒として、貴金属触媒を担持させたことを特徴とする請求項 10 に記載のハニカム触媒。

**【請求項 12】**

上記貴金属触媒が、Pt、Rh、Pd の内の、一種又は二種以上であることを特徴とする請求項 11 に記載のハニカム触媒。



【書類名】 明細書

【発明の名称】 高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体に関するものであり、更に詳しくは、例えば、 $\text{NO}_x$  除去のための自動車用三元触媒、ガスタービン用燃焼触媒、及び高温ガス浄化用触媒のような、 $700^\circ\text{C}$ を超える高温・高速気流に曝される部位に好適に使用することが可能なハニカム触媒に関するものである。本発明は、例えば、自動車の三元触媒の触媒担持用の酸化物系ハニカム構造体の製造技術の分野において、従来、高比表面積を有し、しかも、高温に長時間曝されても焼結による比表面積の低下が少ない、高比表面積コーディエライト多孔体の開発が強く求められていたことを踏まえて、高い比表面積を有し、 $800^\circ\text{C}$ を超える温度に長時間曝されても、焼結による比表面積の低下が少ないコーディエライト多孔体、及びそのような多孔質コーディエライトで直接形成される触媒担持用ハニカム構造体等を製造することを可能とする新しいコーディエライト多孔体の製造技術及びその製品を提供するものとして有用である。本発明は、サブミクロンオーダーの針状結晶を有するコーディエライトの表面にナノオーダーの針状結晶相を析出させ、針状結晶を3次的に連結させたポーラス構造体から構成される多孔質コーディエライトを、特に、触媒担持用ハニカム構造体として用いることを特徴とするものであり、それにより、コーディエライト多孔体について、焼結による比表面積の低下を抑制すること、コーディエライト焼結体そのものでハニカム体を直接製造すること、ハニカム内部にコーティングを施す従来の工程を簡略化させ得ること、及びそれらの安価な製造方法を提供すること、等を実現し、当技術分野における新技術・新産業の創出に資するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、触媒担持用の酸化物系ハニカム構造体については、例えば、自動車の三元触媒や燃焼触媒などの高温で長時間曝されるような部位ですでに実用化が果たされており、また、その更なる特性の向上を目的とした開発が積極的に進められている。それらの内、特に、コーディエライトは、融点が $1400^\circ\text{C}$ 程度と高いこと、熱膨張係数が極端に小さいこと、耐熱衝撃性に優れていること等から、例えば、自動車の三元触媒やガスタービン用の燃焼触媒、あるいは高温ガス浄化用の触媒等の、 $800^\circ\text{C}$ を超える高温部における触媒の担体として、そのハニカム構造体が用いられている。

【0003】

このように、従来、コーディエライトの触媒担体としての有用性は認められているものの、従来のコーディエライト多孔体の製造法では、高い比表面積を有し、熱的に安定なものを作製することが困難であり、そのため、コーディエライトハニカム体の内壁に、高い比表面積を持つガンマアルミナなどをコートし、これに触媒を担持させているのが現状である。しかしながら、ガンマアルミナは、 $1000^\circ\text{C}$ 以上の高温では、アルファアルミナに転移し、また、焼結が進行するために、高比表面積を維持することが困難であるという問題点を有している。

【0004】

高比表面積を有するコーディエライト焼結体の作製については、これまでに多くの研究報告例がある。しかしながら、これまでに報告されている高比表面積のコーディエライト多孔体には、 $1000^\circ\text{C}$ を超える高温で加熱処理をすると、焼結が進行し、比表面積が劇的に低下するという問題があり、これまでに報告されている高比表面積を有するコーディエライト多孔体は、高温に曝される部位における触媒担体としては使用することができないものであった。

【0005】

本発明者らは、これまでに、サブミクロンの直径を有するコーディエライト針状結晶で構成されるコーディエライト多孔体の開発に成功しており、コーディエライト多孔体で構

成されるハニカム構造体としては、先行技術文献に記載されているように、コーディエライトの多孔体を直接利用するもの、及びコーディエライト多孔体の内壁へコーティングを施したものが提案されている（特許文献1～8）。そして、コーディエライトを高温に曝される部位に用いる場合は、先に述べたように、ハニカム構造体の内壁へガンマアルミナなどのコーティングを施す以外に方法がないのが現状である。

#### 【0006】

しかしながら、ハニカム構造体の内壁にコーティングを施す場合、コート層の剥離、焼結の進行による比表面積の低下、ハニカム構造体を通過するガス流の圧損、などの問題があり、その解決が求められていた。以上のことから、当技術分野においては、高温で長時間熱処理しても焼結による比表面積の低下が少ない、高比表面積を有するコーディエライト多孔体の開発が強く望まれていたが、これまでのところ、そのような高温安定高比表面積のコーディエライト多孔体は、提案されていないのが実情であった。

#### 【0007】

【特許文献1】特開2003-321280号公報

【特許文献2】特開2003-212672号公報

【特許文献3】特開2003-025316号公報

【特許文献4】特開2002-355511号公報

【特許文献5】特開2002-119870号公報

【特許文献6】特開2002-172329号公報

【特許文献7】特開2001-310128号公報

【特許文献8】特開平11-171537号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記従来技術における諸問題を抜本的に解決することを可能とする、新しい触媒担持用コーディエライトハニカム構造体を開発することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、高温で焼結が進行しにくい、直径がサブミクロンの針状結晶相で構成されるコーディエライト針状結晶相の表面を、弱酸で処理することにより、針状結晶相の表面に、更に小さなナノオーダーの直径を有する針状結晶相を析出させ、上記針状結晶を3次元的に連結させて所定の気孔率のポラス構造体を作製することができること、それにより、表面積を飛躍的に向上させることができること、バルク全体が針状結晶相で構成されているため、高温で加熱処理を施しても焼結が進みにくく、焼結による比表面積の低下を劇的に抑制させ得ることが可能となること、従来の製造法におけるハニカム構造体の内壁へのガンマアルミナのコーティングなどの工程を省略することができること、等を見出し、更に研究を重ねて、本発明を完成するに至った。

本発明は、高比表面積を有し、1000℃以上での熱処理でも比表面積の低下を抑制することが可能な新規コーディエライト多孔体、そのハニカム構造体、それらの製造方法及びそれらの製品を提供することを目的とするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) コーディエライト針状結晶相の表面に、弱酸による処理を施し、針状のコーディエライト結晶相を析出させ、上記針状結晶を3次元的に連結させて得られるポラス構造体からなることを特徴とするコーディエライト多孔体。

(2) サブミクロンのコーディエライト針状結晶相の表面に、弱酸による処理を施し、直径が1ナノメートル以上、0.1ミクロン以下のナノオーダーの針状のコーディエライト結晶相を析出させ、上記針状結晶を3次元的に連結させて得られる所定の気孔率のポラス構造体からなることを特徴とする高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体。

(3)  $30 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の高比表面積を有し、 $1000^\circ\text{C}$  以上の高温における焼結による比表面積の低下が抑制されたことを特徴とする前記 (2) に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体。

(4) コーディエライト針状結晶相の表面を、弱酸で処理することにより、コーディエライト針状相の表面に直接針状のコーディエライト結晶相を析出させ、上記針状結晶を 3 次元的に連結させてポーラス構造体とすることを特徴とするコーディエライト多孔体の製造方法。

(5) サブミクロンのコーディエライト針状結晶相の表面を、0.001 規定から 2 規定の弱酸で処理することにより、サブミクロンのコーディエライト針状相の表面に直接直径が 1 ナノメートル以上、0.1 ミクロン以下のナノオーダーの針状のコーディエライト結晶相を析出させ、上記針状結晶を 3 次元的に連結させて所定の気孔率のポーラス構造体とすることを特徴とする高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

(6) 上記弱酸として、カルボキシル基を有する酸、リン酸、及び硫化水素の内の、一種又は二種以上の酸を用いることを特徴とする前記 (5) に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

(7) 上記比表面積を、弱酸の種類、その濃度、及び／又は処理時間で制御することを特徴とする前記 (5) に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

(8) 上記針状結晶相の直径及びアスペクト比を、弱酸の種類、その濃度、及び／又は処理時間で制御することを特徴とする前記 (5) に記載の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法。

(9) 前記 (2) 又は (3) に記載の高温安定高比表面積コーディエライト多孔体からなることを特徴とする触媒担持用ハニカム構造体。

(10) 前記 (9) に記載の高温安定高比表面積コーディエライト多孔体からなる触媒担持用ハニカム構造体に触媒を担持させたことを特徴とするハニカム触媒。

(11) 上記触媒として、貴金属触媒を担持させたことを特徴とする前記 (10) に記載のハニカム触媒。

(12) 上記貴金属触媒が、Pt、Rh、Pd の内の、一種又は二種以上であることを特徴とする前記 (11) に記載のハニカム触媒。

#### 【0010】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明は、針状結晶相が 3 次元的に絡み合った構造を有するコーディエライト多孔体バルクを作製すること、そこで作られる直径がサブミクロンの針状結晶相の表面に、弱酸による酸処理を施して、更に小さな 0.1 ミクロン以下のナノオーダーの直径を有する針状結晶相を析出させ、上記針状結晶を 3 次元的に連結させること、それにより、比表面積を向上させた高比表面積を有し、所定の気孔率のポーラス構造体からなるコーディエライト多孔体を製造することを特徴とするものである。

#### 【0011】

本発明では、出発物質として、コーディエライト組成になるように配合した出発粉末が用いられる。例えば、出発物質として、高純度のカオリン、タルク、アルミナ、シリカ粉末を使用し、これらをコーディエライト組成になるように秤量し、配合する。この際に、コーディエライトの生成温度を降下させるために、出発粉末に、例えば、酸化ボロン ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) 等を 3 wt % 以下添加することができる。また、ウイスキーを成長させるために、出発粉末に、例えば、酸化ストロンチウム ( $\text{SrO}_2$ ) 等のアルカリ金属酸化物を 2 wt % 以下、或いは希土類酸化物を 5 wt % 以下添加することができる。更に、焼結体の焼結後の気孔率を上げるために、例えば、10～30 wt % のカーボンブラック等を添加することができる。それにより、例えば、38～55 % の気孔率の焼結体を得ることが可能となる。

#### 【0012】



本発明では、上記出発粉末と添加剤の混合粉末を、例えば、ボールミル混合し、得られた混合スラリーを、エバポレーター、オーブン等で乾燥させ、得られた乾燥体を粉碎し、分級し、得られた粉末を加圧成形し、大気中で1200～1400℃で焼結する。それにより、サブミクロンのコーディエライト針状結晶を有するコーディエライトバルクを作製することができる。

#### 【0013】

本発明者らは、先に、上述の方法で作製されるサブミクロンオーダーの針状結晶で構成されるコーディエライト多孔体を開発したが、この多孔体は、通常の高結晶体のように粒界面相を介して結晶相が接触する構造ではないため、高温における熱処理でも、比表面積が低下しないことが分かった。しかしながら、このコーディエライト多孔体を触媒担体として使用するには、更なる比表面積の増加が必要となる。

#### 【0014】

コーディエライト焼結体を酸で処理することにより多孔質化させる技術は既に公知であり、コーディエライト焼結体を強酸で処理することにより比表面積を劇的に向上させることができる。しかしながら、一般に報告されている高比表面積のコーディエライト多孔体は、結晶粒表面のシリカ相を多孔質化させるものであるため、例えば、1000℃以上の高温では、焼結が進行し、比表面積が極端に低下するという問題を有していた。本発明者らが、先に開発したコーディエライト多孔体では、原料としてカオリンを用いることにより、コーディエライトの針状結晶相を析出させることができ、これを強酸を用いて処理することで、サブミクロンオーダーの直径を有する針状結晶相で構成される高強度のコーディエライト多孔体を製造することが可能となった。

#### 【0015】

本発明者らは、上記コーディエライト多孔体について、強度を維持しつつ、更なる比表面積の向上を可能とする方法を開発することを目的として種々研究を行った結果、このコーディエライト多孔体を、カルボキシル基(—COOH)を有する酸、リン酸、硫化水素等の、解離度の小さな弱酸で処理することにより、1ナノメートルから0.1ミクロンオーダーの直径を有するコーディエライトの針状結晶相が、サブミクロンオーダーの針状結晶相の表面に形成されることを見出した。更に、弱酸で処理する場合に、処理に要する時間及び弱酸の濃度を変化させることにより、析出されるナノオーダーの針状結晶相の大きさ及び数、すなわち、比表面積を制御できることが分かった。本発明で使用する弱酸としては、例えば、シュウ酸、酢酸、蟻酸、アクリル酸などのカルボン酸が例示されるが、これらに限定されるものではなく、これらと同等又は類似のものであれば同様に使用することができる。

#### 【0016】

すなわち、本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体は、多孔体全体が、針状結晶相で構成されており、それを製造するには、サブミクロンのコーディエライト針状結晶相の表面に、弱酸による処理を施すことが必要であり、更に、酸の種類、酸の濃度、及び／又は処理時間を調整することで、コーディエライト多孔体の構造、気孔率、及び比表面積を任意に変化させることが可能である。

#### 【0017】

本発明では、酸の種類、酸の濃度、及び／又は処理時間との関係において、実用化の際に、実質的に応用可能となる時間を考慮して、上記に掲げた全ての弱酸に対して、酸の濃度を0.001規定から2規定の範囲で、比表面積が最大となる好適な処理条件を設定することができる。

#### 【0018】

酸処理によるコーディエライトの多孔質化のメカニズムは、未だ明らかではないが、酸処理によりコーディエライト相の成分が表面から溶出されていることが見出された。解離度の高い酸、すなわち、強酸で処理すると、多量の構成成分が溶出し、多孔質化はするものの、溶出速度が速いため、溶出速度を調整することができず、すぐに結晶相の表面をなめらかにし、比表面積は向上しないことが分かった。

## 【0019】

解離度の低い酸、すなわち、弱酸で処理すると、溶出のメカニズムは、強酸の場合と同じであると考えられるが、溶出速度を緩やかに調整することが可能となり、溶出初期に形成される微細な針状結晶相が析出する段階で処理を停止させることが可能となる。すなわち、比表面積が好適となる時に処理を停止させることが容易になり、高比表面積を有するコーディエライト多孔体を製造することが可能となる。

## 【0020】

弱酸を用いた場合でも、濃度を低くした溶液で処理することにより、更に容易に上記の比表面積が好適となる段階で処理を調整することが可能となる。比表面積が好適となる段階で酸処理を停止させる場合、酸の濃度が低いと、要する処理時間が長くなり、濃度が高いと、要する処理時間は短くなる。すなわち、比表面積が好適となる処理条件は、弱酸の濃度と処理時間で調整することが可能となる。

## 【0021】

酸の解離度は、酸の種類により異なるため、本発明の高比表面積コーディエライト多孔体の製造方法において、好適な高比表面積を有する処理条件は、酸の種類、酸の濃度、及び／又は処理時間で適宜調整することができる。本発明における弱酸による処理とは、溶出初期に形成される微細な針状結晶相が析出する段階で処理を停止させることが可能で、しかも、それにより、針状結晶を3次元的に連結させることを可能とする酸処理を意味するものであり、本発明は、これらの処理を可能とする全ての酸処理を含むものである。

## 【0022】

高比表面積を有するコーディエライト多孔体の作製に関して、コーディエライト多結晶体の上にシリカ層を形成させ、そのシリカ層を多孔質化させる方法は、公知である。しかし、これまで報告されている高比表面積を有するコーディエライト多孔体は、粒界層を介した多結晶体であり、例えば、1050℃での熱処理により焼結が進み、比表面積が1.1 m<sup>2</sup> / gにまで極端に低下することが知られている。

## 【0023】

本発明の高比表面積コーディエライト多孔体は、針状結晶相のみで構成されており、焼結が進行しにくい構造を取るため、高温での熱処理によっても焼結による比表面積の低下を抑制することができる。このことから、本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体から、直接、触媒担体としてのハニカム構造体を製造することが可能となる。

## 【0024】

すなわち、本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体から、直接、触媒担体としてのハニカム構造体を製造することにより、従来製造されているハニカム構造体の製造工程において、ガンマアルミナのコーティングなどの工程を省略させることが可能となり、触媒担持用ハニカム構造体の製造コストが大幅に低減できる。

## 【0025】

本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体を触媒担持用ハニカム構造体として用いることにより、従来問題となっていた長時間使用することによるガンマアルミナコーティング層の剥離に起因する触媒品質の劣化を皆無とすることができる。

## 【0026】

また、本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体を触媒担持用ハニカム構造体として用いることにより、ハニカム触媒の製造工程を簡略化することが可能となる。本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体は、1ナノメートル以上、0.1ミクロン以下の微細な針状結晶相で構成されるため、Pt、Ph、及びPdなどの活性触媒を容易に担持させることが可能となる。

## 【0027】

すなわち、本発明の高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体を触媒担持用ハニカム構造体として用いることにより、貴金属触媒を担持させたハニカム触媒を低コストで製造し、提供することが実現できる。本発明のコーディエライト多孔体は、全体が

針状結晶相で構成されているため、高温における熱処理でも、焼結による比表面積の低下を抑制することができ、また、比表面積が大きいハニカム構造体として直接製造することができるので、例えば、高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体として好適に使用することが可能である。

#### 【発明の効果】

##### 【0028】

本発明により、1) 高比表面積を有するコーディエライト多孔体を製造し、提供できる、2) このコーディエライト多孔体は、全体が針状結晶相で構成されているため、例えば、1000℃を超える高温に長時間曝されても、焼結による比表面積の低下が抑制される、3) コーディエライト焼結体そのものでハニカム体を直接製造することができる、4) この多孔体は、高温で安定な高比表面積を有する触媒担持用コーディエライトハニカム構造体として有用である、5) ハニカム内部にコーティングを施す従来の工程を省略できる、6) 低コストで高品質のハニカム体を製造することが可能な新しい製造技術を提供できる、7) 従来法による、例えば、コーディエライトハニカム体の内壁にガンマアルミナなどをコートした製品では、1000℃以上の高温で、ガンマアルミナがアルファアルミナに転移し、また、焼結が進行するために高比表面積を維持することが困難であるという問題があったが、本発明の製品では、そのような問題がない、という格別の効果が奏される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0029】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 【実施例】

##### 【0030】

(1) サブミクロンのコーディエライトバルクの作製

出発物質として、高純度のカオリン、タルク、アルミナ、シリカ粉末を用いた。カオリンは、アルミナ、シリカ、マグネシアを主成分とした複酸化物の総称である。本実施例で用いたカオリン及びタルクの組成は、モル比で、カオリンが、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} : \text{K}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 34.69 : 50.64 : 0.47 : 2.59 : 1.08$ の組成であり、タルクが、 $\text{SiO}_2 : \text{MgO} = 62.85 : 31.33$ 、の組成であった。

##### 【0031】

出発物質であるカオリン、タルク、アルミナ、シリカ粉末を、コーディエライト組成になるように、重量比で、それぞれ、34.5wt%、40.4wt%、20.6wt%、4.5wt%秤量し、配合した。更に、コーディエライトの生成温度を降下させる目的で、これらの出発粉末に酸化ボロン ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) を3wt%添加した。 $\text{B}_2\text{O}_3$ の添加により、コーディエライトの生成温度が1100℃に低下したことをX線回折測定により確認した。本発明者らは、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 若しくは酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) を3wt%以下添加することにより、コーディエライトの生成温度が低下することを確認している。

##### 【0032】

更に、ウィスカーを成長させる目的で、酸化ストロンチウム ( $\text{SrO}$ ) 2wt%を出発粉末に添加した。本発明者らは、アルカリ金属酸化物を2wt%以下、或いは希土類酸化物を5wt%以下添加することにより、同様の効果を見出している。

##### 【0033】

上記出発粉末と添加剤の混合粉末に、焼結体の焼結後の気孔率を上げる目的で、10、20、及び30wt%のカーボンブラックを添加し、アルコール中で12時間ボールミル混合を行った。

##### 【0034】

得られた混合スラリーを、75℃に保温したロータリーエバポレーターで乾燥させ、引き続き、110℃に保温したオーブンで24時間乾燥させた。得られた乾燥体を乳鉢で粉

碎し、100ミクロン以下に分級した。

#### 【0035】

得られた粉末を、加圧成形し、大気中、1300℃で4時間焼結させた。焼結体の気孔率は、最初に添加したカーボンブラックの量で変化するが、何れの焼結体も38～55%の気孔率を有していた。

#### 【0036】

(2) 弱酸処理による高比表面積コーディエライト多孔体の作製

ナノオーダーのウィスカーをバルク表面に形成させ、その表面に、比表面積を向上させることを目的として、弱酸による処理を施し、ポーラス構造体を得た。本発明者らは、弱酸を用いることによりナノオーダーのウィスカーを形成させ得ることを確認している。本実施例では、弱酸としてシュウ酸 ( $\text{COOH})_2$  ) を用いた。

#### 【0037】

本実施例では、酸処理条件として、酸の濃度及び時間を変化させた。酸の濃度は0.25、0.5、1.0、及び1.5規定の4種、時間はそれぞれについて1、3、5、及び7時間とした。

#### 【0038】

酸処理後、得られたポーラス構造体を蒸留水で洗浄し、110℃に保温したオーブンで24時間乾燥させた。乾燥後、比表面積を測定した。

#### 【0039】

いくつかの試料については、1000℃以上の高温暴露による比表面積の低下を評価する目的で、大気中、1100℃で24時間の熱処理を行った。

#### 【0040】

(3) 結果

図1に、比表面積と酸処理時間及び焼結後の気孔率との関係を示す。図1(a), (b), (c), 及び(d)は、それぞれ、酸の濃度を0.25、0.5、1.0、及び1.5規定とした場合の結果を示す。一般的な傾向は存在しないものの、酸処理後の比表面積は、酸処理時間と焼結後の気孔率に大きく依存する。図1(d)の酸処理時間が1時間で焼結後の気孔率が45%の試料のように、条件によっては、比表面積を $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上にまで高めることが可能となることが分かる。

#### 【0041】

図2に、酸処理後の気孔率と酸処理時間及び焼結後の気孔率との関係を示す。図1(a), (b), (c), 及び(d)は、それぞれ、酸の濃度を0.25、0.5、1.0、及び1.5規定とした場合の結果を示す。全ての試料について、酸処理による大きな気孔率の変化は認められない。

#### 【0042】

図3に、強度と酸処理時間及び焼結後の気孔率との関係を示す。酸処理に用いた酸の濃度は1.0規定であるが、酸処理時間が長くなるに連れて強度は徐々に低下し、焼結後の気孔率が高くなればなるほど強度が低下する傾向があることが分かる。

#### 【0043】

図4に、1.0規定のシュウ酸で7時間処理した試料について、1100℃で熱暴露評価を行なった結果を示す。熱処理条件は、大気中、24時間である。気孔率の違いによらず、各試料の比表面積は、1100℃処理の場合、およそ $10\text{ m}^2/\text{g}$ で一定であった。現在までに公知となっている高比表面積のコーディエライト多孔体は、本実施例よりも低温の1050℃で12時間加熱すると、焼結によりその比表面積が $1.1\text{ m}^2/\text{g}$ に低下することが知られている。本発明のコーディエライト多孔体は、針状結晶のみで構成されるため、熱暴露による比表面積の低下が劇的に抑制されることが分かる。このことから、本発明の高比表面積コーディエライト多孔体は、公知の高比表面積コーディエライト多孔体に比べて、高温で安定であるといえる。

#### 【0044】

以上のように、上記コーディエライトバルクを弱酸で処理することにより、ナノオーダ

ーの針状結晶相で表面を覆う構造を有する新規な高比表面積を有するコーディエライト多孔体が作製できること、ナノオーダーの針状結晶相の生成が、弱酸の種類、その濃度、及び／又は処理時間で変化すること、及び得られたコーディエライト多孔体は、高温で安定であること等が確認された。

【産業上の利用可能性】

【0045】

以上詳述したように、本発明は、高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体に係るものであり、本発明により、サブミクロンオーダーの針状結晶相のコーディエライトの表面に、弱酸で処理を施すことにより、ナノオーダーの針状結晶を析出させた構造を有する高比表面積のコーディエライト多孔体を製造し、提供できる。酸の種類、その濃度、及び／又は処理時間で好適な処理条件を制御することが可能となる。コーディエライト多孔体全体が針状結晶相で構成されているため、高温における加熱処理でも、焼結による比表面積の低下を劇的に抑制することが可能となる。このことから、触媒担持用コーディエライトハニカム構造体の製造において、ハニカム内壁へのガンマアルミナのコーティングなどの工程を省略することができる。高温で安定な高比表面積を有するコーディエライトハニカムを作製する技術を提供できる。本発明は、高比表面積コーディエライト多孔体、その製造方法及びその製品を提供するものであり、当技術分野における新技術・新産業の創出に資するものとして有用である。

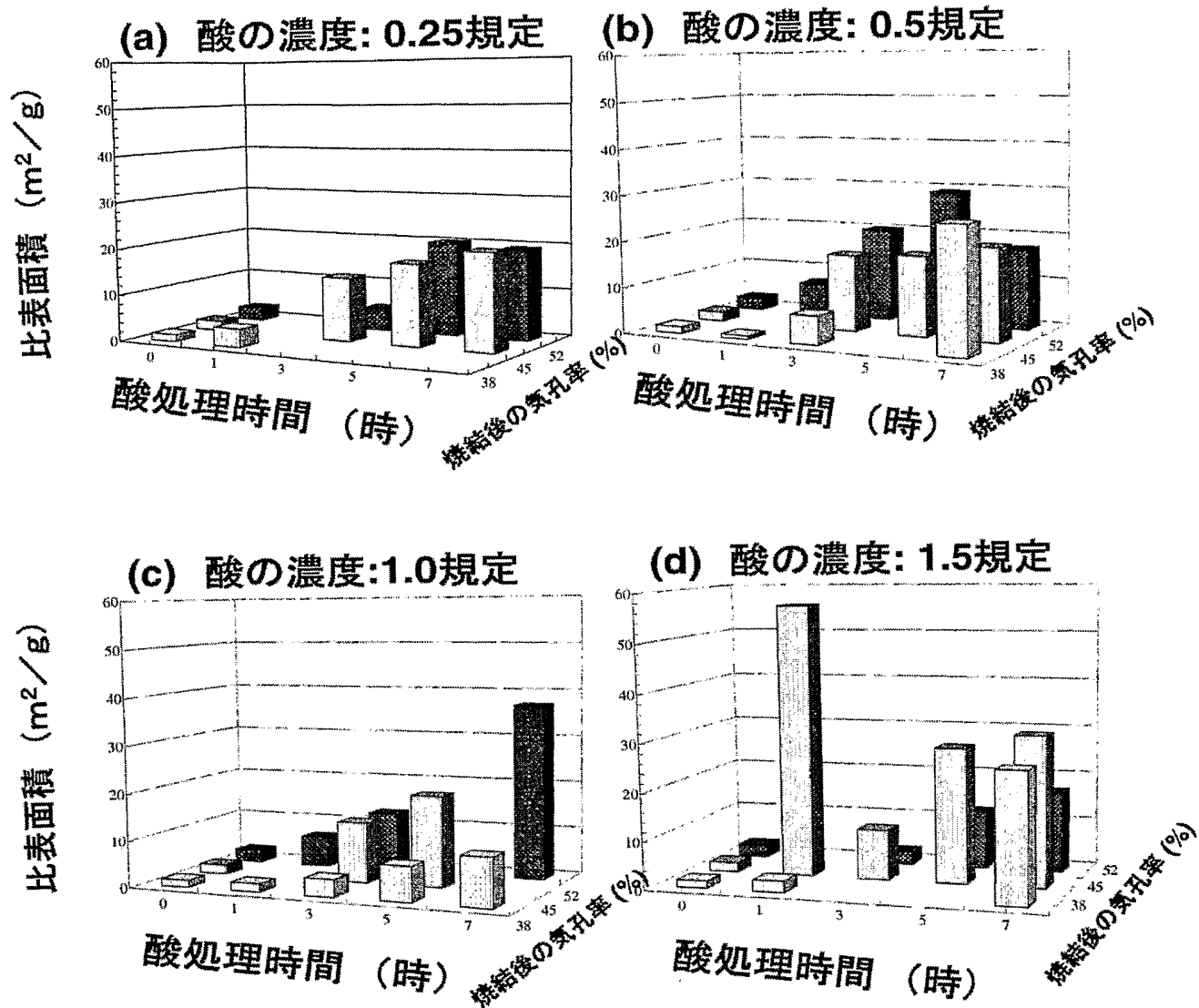
【図面の簡単な説明】

【0046】

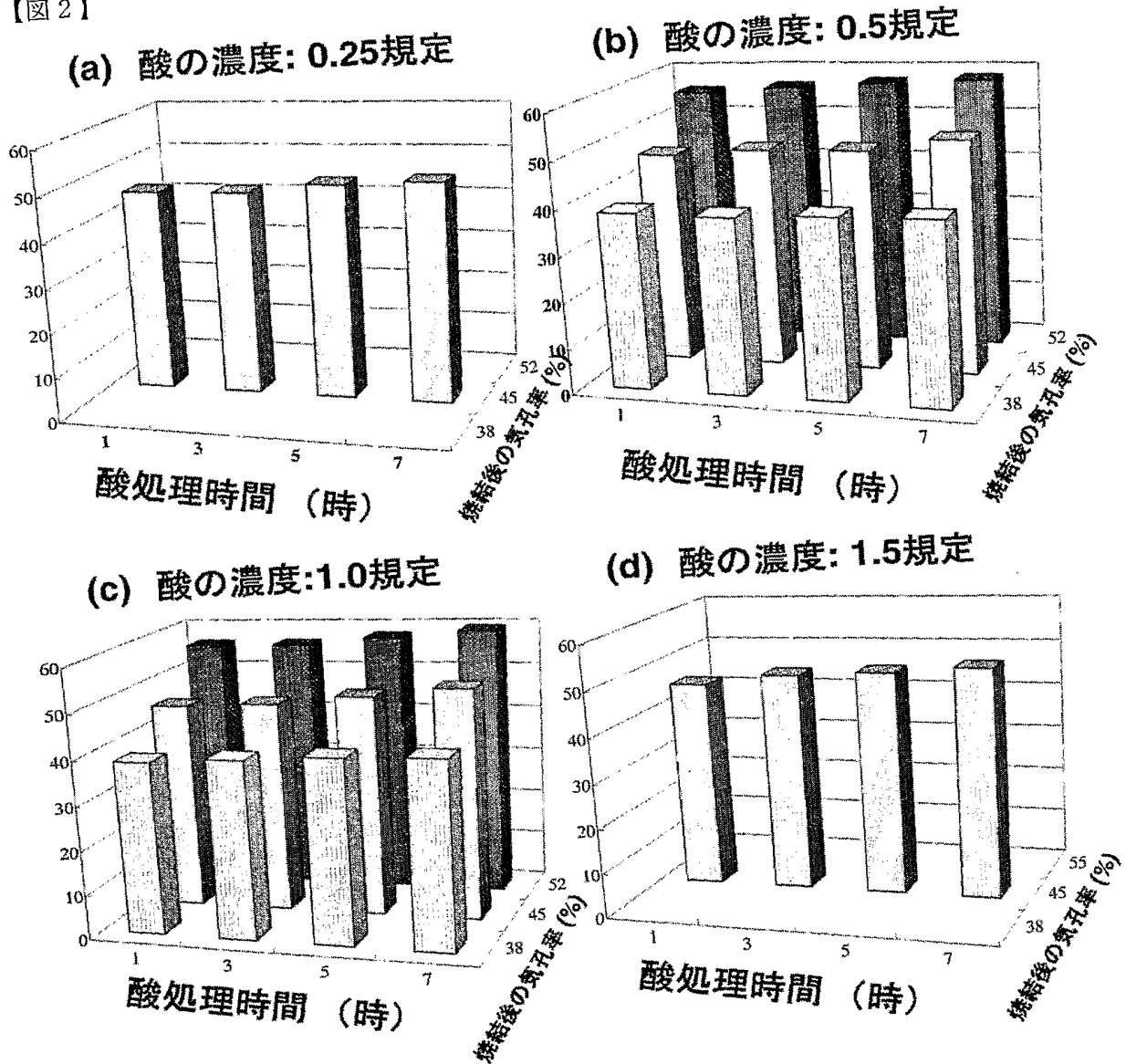
- 【図1】 比表面積と酸処理時間及び焼結後の気孔率との関係を示す。
- 【図2】 酸処理後の気孔率と酸処理時間及び焼結後の気孔率との関係を示す。
- 【図3】 強度と酸処理時間及び焼結後の気孔率との関係を示す。
- 【図4】 熱暴露評価の結果を示す。

【書類名】図面

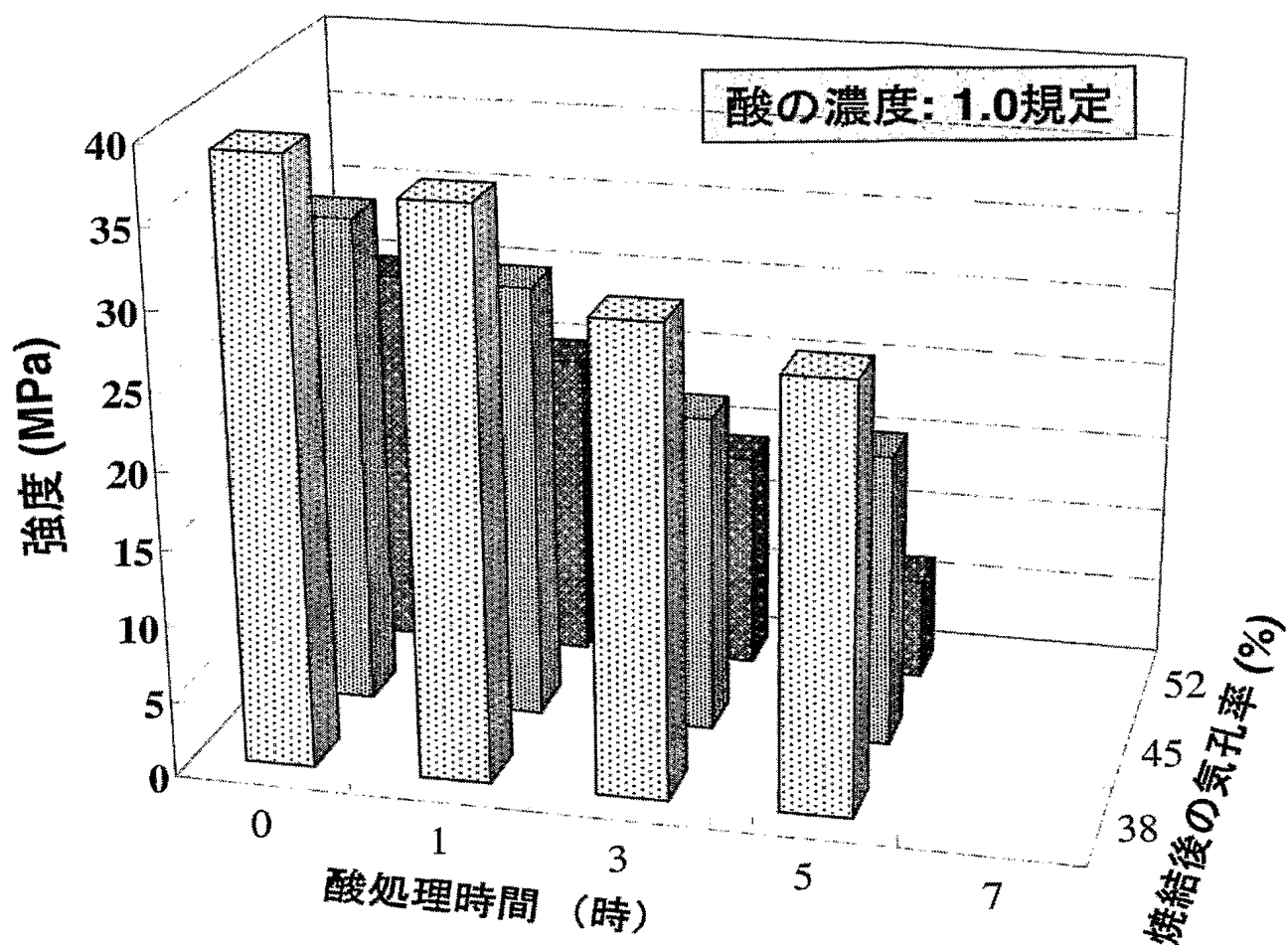
【図 1】



【図2】

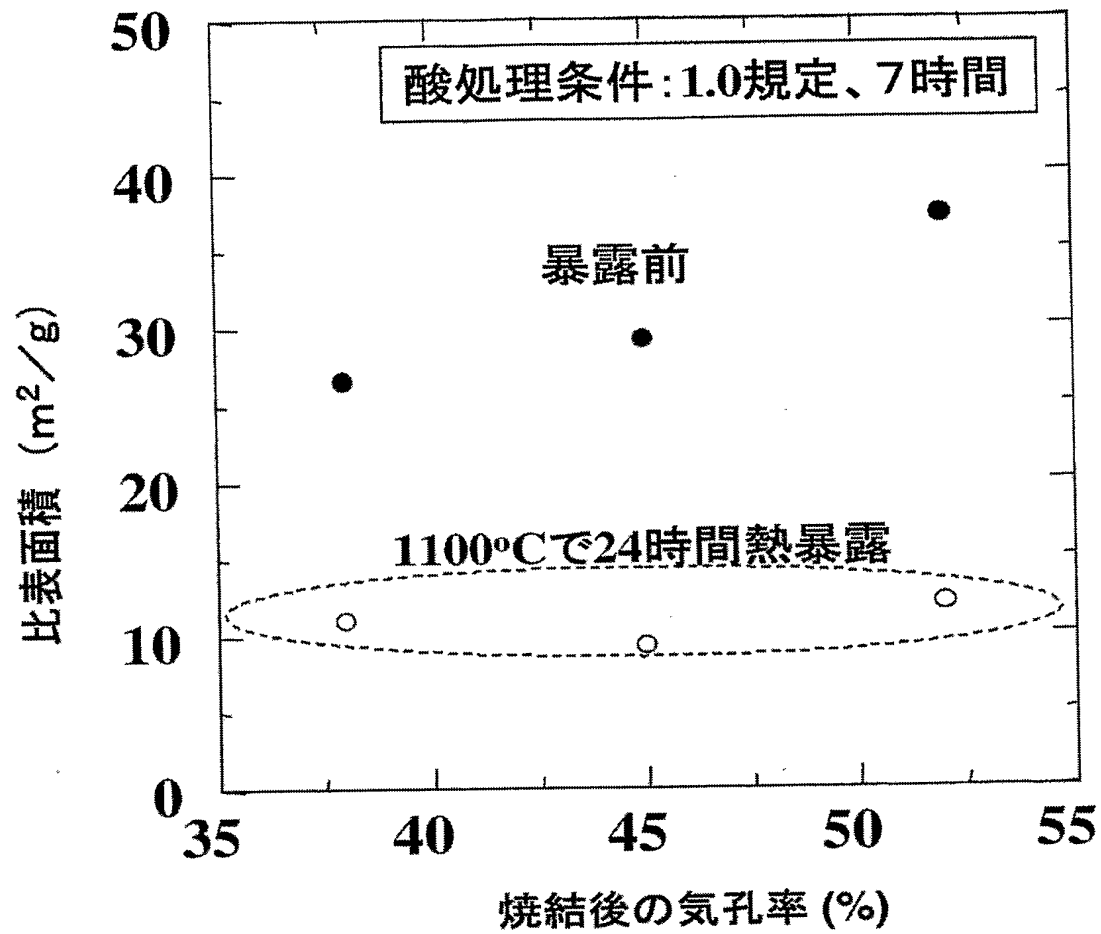


【図 3】





【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 サブミクロンのコーディエライト針状相を形成させた後に、0.001N から2Nの弱酸で処理することにより、サブミクロンのコーディエライト針状相の表面に直接直径が1ナノメートル以上、0.1ミクロン以下の針状のコーディエライト結晶相を形成させ、所定の気孔率のポーラス構造体とすることを特徴とする高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体の製造方法、及びその製品。

【効果】 針状結晶で構成される多孔質コーディエライトを触媒担持用ハニカム構造体として用いることにより、焼結による比表面積の低下を抑制することができる。コーディエライト焼結体そのものでハニカム体を直接製造できるため、ハニカム内部にコーティングを施す従来の工程を簡略化させた、安価な製造方法を提供できる。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-055293
受付番号	50400327160
書類名	特許願
担当官	関 浩次 7475
作成日	平成 16 年 5 月 25 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	301021533
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 1-3-1
【氏名又は名称】	独立行政法人産業技術総合研究所

## 【代理人】

申請人	
【識別番号】	100102004
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋室町 1 丁目 6 番 1 号 真洋ビ ル 6 階
【氏名又は名称】	須藤 政彦

【書類名】 出願人名義変更届  
【整理番号】 2004001695  
【提出日】 平成16年10月22日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2004- 55293  
【承継人】  
【識別番号】 000004260  
【氏名又は名称】 株式会社デンソー  
【承継人】  
【識別番号】 000004695  
【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所  
【承継人代理人】  
【識別番号】 100102004  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 須藤 政彦  
【電話番号】 03-5202-7423  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 053327  
【納付金額】 4,200円

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-055293
受付番号	50401803917
書類名	出願人名義変更届
担当官	中村 佳代 7842
作成日	平成 16 年 12 月 7 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【承継人】

【識別番号】	000004260
【住所又は居所】	愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
【氏名又は名称】	株式会社デンソー

## 【承継人】

【識別番号】	000004695
【住所又は居所】	愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地
【氏名又は名称】	株式会社日本自動車部品総合研究所

## 【承継人代理人】

申請人	
【識別番号】	100102004
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋室町 1 丁目 6 番 1 号 真洋ビ ル 6 階
【氏名又は名称】	須藤 政彦

特願 2 0 0 4 - 0 5 5 2 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 1 5 3 3 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所

1

特願 2 0 0 4 - 0 5 5 2 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 2 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地

氏 名

株式会社デンソー

特願 2 0 0 4 - 0 5 5 2 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 6 9 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地

氏 名

株式会社日本自動車部品総合研究所